

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-139595

(43)Date of publication of application : 26.05.1998

(51)Int.Cl.

C30B 29/22

C30B 25/18

(21)Application number : 08-294758

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 07.11.1996

(72)Inventor : WATANABE YOKO

(54) PRODUCTION OF YBCO THIN FILM AND YBCO THIN FILM COATED BODY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a YBCO thin film having the c-axis perpendicular to the substrate, high critical current density and little interfaces of crystal grains on the substrate by heating a MgO single crystal substrate having [110] plane direction in a specified temp. range and forming a film of oxide superconducting YBCO thereon.

SOLUTION: A MgO single crystal substrate having [110] plane direction is heated at $\geq 650^{\circ}\text{C}$, on which a film of oxide superconducting YBCO is formed. The plane direction [110] represents all equivalent planes of (100), (010), (-100), etc. By using the substrate having this plane direction, the film formed has orientation along the c-axis and YBCO grains oriented in the plane direction. The thin film is formed by a normal method such as laser ablation, sputtering, etc. The substrate temp. during forming the film is preferably controlled to 675 to 850°C . The obtd. thin film-coated material having the YBCO thin film shows excellent superconducting characteristics and is useful as a superconducting device in the field of electronics.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-139595

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	F I	
C 3 0 B 29/22	5 0 1	C 3 0 B 29/22	5 0 1 J
25/18	Z A A	25/18	Z A A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-294758

(22) 出願日 平成8年(1996)11月7日

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 渡辺 洋子

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住

友金属工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 森 道雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 Y B C O 薄膜の製造方法および Y B C O 薄膜被覆体

(57) 【要約】

【課題】 基板面に垂直に c 軸が配向した、結晶粒界の少ない酸化物超伝導体 Y B C O 薄膜の製造方法および Y B C O 薄膜被覆体の提供。

【解決手段】 (1) 面方位 {110} の Mg O 単結晶基板を 650℃ 以上に加熱して、その基板上に酸化物超伝導体 Y B C O を成膜する方法を含む Y B C O 薄膜の製造方法。

(2) 面方位 {110} の Mg O 単結晶基板上に c 軸が基板面に垂直な酸化物超伝導体 Y B C O の薄膜を備える Y B C O 薄膜被覆体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】面方位 $\{110\}$ のMgO単結晶基板を650℃以上に加熱して、その基板上に酸化物超伝導体YBCOを成膜する方法を含むことを特徴とするYBCO薄膜の製造方法。

【請求項2】面方位 $\{110\}$ のMgO単結晶基板上にc軸が基板面に垂直な酸化物超伝導体YBCOの薄膜を備えることを特徴とするYBCO薄膜被覆体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超伝導デバイス、SQUID、フィルタ等を使用される酸化物超伝導体YBCOの薄膜の製造方法およびYBCO薄膜被覆体に関する。

【0002】

【従来の技術】立方晶の結晶構造をとるMgOの単結晶基板は酸化物超伝導薄膜、誘電体薄膜等の成膜用基板として広く使用されている。特に近年では、誘電率が小さく、かつ熱膨張係数が酸化物超伝導体に近いなどの特徴から、酸化物超伝導体YBCOの高周波デバイス用薄膜の成膜基板としてもっとも広く使用されている。

【0003】このうち、通常使用されている基板はMgOの $\{100\}$ 面を基板面とする基板である。このような基板を「面方位 $\{100\}$ のMgO単結晶基板」という。本明細書において、特定の面を表示する場合には、 $\{100\}$ 等のように丸カッコを用い、 $\{100\}$ のようにリットルカッコを用いる場合には、等価な面を全て含むことを表示する。たとえば立方晶においては、 $\{100\}$ は、 (100) 、 (010) 、 (-100) 等を全て含むことを意味する。

【0004】また、特定の方向を表示する場合も、 $\langle 100 \rangle$ のように丸カッコを用いる。しかし、等価な方向を全て代表する場合は、 $\langle 100 \rangle$ のような形状のカッコを用いる。面の場合も方向の場合も、マイナスを表すときは-1のように指標にマイナス符号を付ける。

【0005】立方晶の場合、方向 (100) を直交するxyz軸のx軸とすれば、面 (100) はx軸に垂直、すなわち方向 (100) に垂直な面である。

【0006】MgOの結晶構造は上記したように立方晶であり、その原子配列はサイコロ型に区分けできる。MgOの面 $\{100\}$ はサイコロの1つの面（どの面でもよい。6個のサイコロの面は等価であり区別できない。）に対応する。

【0007】YBCOとは、酸化物超伝導体 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ をいう。YBCOの結晶構造は常温では正方晶であり、その原子配列は四角柱の形に区分けできる。YBCOは四角柱のなかでも細長い四角柱に区分けできる。

【0008】文献(M. Suzuki, et. al: Adv. Supercond. vol. 1.7 (95), p945)によれば、MgO $\{100\}$ 基板上

にc軸配向のYBCO薄膜を成膜した場合、基板面内方向に主に二つの方位を持つ薄膜の結晶粒が生成する。一つはcube-on-cube grains（以下、「辺々対応粒」という。）であり、もう一つは 45° rotated grains（以下、「 45° 回転粒」という。）である。

【0009】ここで、“YBCOをc軸配向させる”とは、上記のYBCOの四角柱の底面をMgOのサイコロの面に平行にのせるように、すなわち四角柱の長さ方向(c軸)をサイコロ面に垂直になるようにYBCOの薄膜を成長させることをいう。

【0010】上記の二つの方位とは、四角柱の底面をサイコロの面に平行に保ちながら、四角柱の底面の正方形の辺をサイコロ面の正方形の辺に平行にする方位（辺々対応粒）と、サイコロ面の正方形の対角線に四角柱の底面の正方形の辺を平行にする方位（ 45° 回転粒）の2つの方位をさす。

【0011】YBCOの薄膜面内における結晶粒の成長は成膜時の条件の影響を受け、成膜時に基板温度、酸素圧が高い場合、 45° 回転粒の割合が増加する。YBCOにおいては、電流はほとんど四角柱の底面に平行に流れ、四角柱の長さ方向には流れないので、c軸配向であるかぎり上記2種類の結晶粒が混在しても、双方の結晶粒ともに電流が流れる面は基板面に平行なので電流が流れなくなることはない。しかし、薄膜に上記のような異なった二つの結晶粒が生成すると、その境界が結晶粒界を形成し多結晶体となる。薄膜が多結晶体になると、その結晶粒界が、超伝導薄膜の応用上非常に重要な因子である臨界電流密度を低下させるので、多結晶薄膜となることは避けなければならない。ここで、“臨界電流密度”とは、臨界温度以下で超伝導状態にあるYBCOに電流を流して超伝導状態が壊れない最大の電流をいう。

【0012】成膜時に基板温度を低くすることにより、 45° 回転粒の割合を少なくすることは出来る。しかし、成膜時に基板温度を低くすることにより基板面に垂直な方向にa軸が配向し（これは四角柱がサイコロ面に横になって寝るような方位が増えることを意味する）、超伝導特性がいちじるしく劣化する。

【0013】上記の文献においては、a軸配向を抑制し良好な超伝導特性を得るには、基板温度を840℃以上にする必要があると述べているが、その場合には、 45° 回転粒の増大、したがって結晶粒界の増大は避けられない。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、酸化物超伝導体YBCO薄膜の成膜において、基板面に垂直にc軸が配向した結晶粒界の少ないYBCO薄膜の製造方法およびYBCO薄膜被覆体を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】図1(a)はMgOの

(100)面を紙面に平行にした場合、方向(010)、(011)、(010)を示した図面である。

【0016】図1(b)は、このMgOの(100)面にYBCO薄膜を成膜した場合にc軸配向した薄膜YBCOがとりうる方位関係を示す図面である。図1(b)においては、紙面に垂直な方向にYBCOのc軸、すなわち(001)方向が、右側の図および左側の図ともに揃っている。しかし、前記したようにYBCOのa軸およびb軸はMgOの方向(001)、(010)、(011)、(01-1)等のどの方向に対しても優先順位なく平行になる性質を有するため、基板面内方向に辺々対応粒(<100>に平行な場合)、45°回転粒(<110>に平行な場合)の異なる2方位の結晶粒が生成する。YBCOのa軸とb軸(両者は等価な軸)が、MgOの<100>に平行になる場合、および<110>に平行になる場合の2つの場合が生じるのは、MgOとYBCOでの結晶配列その他の性質に由来する。

本発明者は、上記の性質について綿密な考察をつき詰めていった結果、つぎのような考えに到達することができた。

【0017】1種類の結晶方位のみのYBCO薄膜を作製するためには、“YBCOのa軸およびb軸が平行になるMgOの方向を直交する2軸に持つ面”を基板面として成膜すればよい。そのような面は{110}である。

【0018】図2は、MgO基板面(110)を紙面に平行にした場合、基板面上で直交する2方向(001)と(1-10)を示す図面である。立方晶において、基板面(110)は面{110}が代表する等価な面のうちの1つであり、方向(001)および方向(1-10)は、それぞれ方向<100>および<110>が代表する等価な方向の1つである。

【0019】YBCOのa軸とb軸が平行になるMgOの方向(001)と(1-10)は直交している。YBCOのa軸とb軸は結晶的に等価であるから、a軸またはb軸が、方向(001)または方向(1-10)に平行であるかぎり、できるYBCOの結晶方位は1とおりであり結晶粒界が生じることはない。

【0020】本発明は、上記考察結果を基に実験をおこないその効果を確認することによって完成されたもので、下記のYBCO薄膜の製造方法およびYBCO薄膜被覆体を要旨とする。

【0021】(1)面方位{110}のMgO単結晶基板を650℃以上に加熱して、その基板上に酸化物超伝導体YBCOを成膜する方法を含むYBCO薄膜の製造方法(【発明1】とする)。

【0022】(2)面方位{110}のMgO単結晶基板上にc軸が基板面に垂直な酸化物超伝導体YBCOの薄膜を備えるYBCO薄膜被覆体(【発明2】とする)。

【0023】上記【発明1】および【発明2】において、「MgOの面方位{100}」は、MgOの基板面が厳密に{100}面でなくてもよく、後記するように、その基板面が{100}面から一定の範囲内にあればよい。

【0024】【発明1】において、“面方位{110}”のMgO単結晶基板を700℃以上に加熱して、その基板上にYBCOを成膜する方法を含む方法であれば、いずれの方法も、本発明に該当する。

10 【0025】【発明2】において、YBCOの全ての結晶粒においてそのc軸が基板面に垂直でなくてもよく、一部の結晶粒のc軸が基板面に垂直でなくてもよい。

【0026】【発明1】における「YBCO“薄膜”」はYBCO薄膜そのものをさすのに対して、【発明2】における「YBCO薄膜“被覆体”」とはYBCO薄膜とそれが成膜された基板との複合体をさす。

【0027】

【発明の実施の形態】

1. 基板

20 本発明法は{110}面を基板面とするMgO単結晶基板を成膜用基板として使用し、c軸配向し、かつ基板面内方向のYBCO結晶粒の方位の揃った薄膜作製方法である。基板は、面{110}を基板面に平行に出したMgO単結晶基板で、通常用いられている研磨方法で研磨したものでよい。成膜したYBCO結晶粒の方位を揃えるため、基板面となる面は{110}面からの傾きが少ない程良い。具体的には、基板面は、{110}面から、任意の方向へ5度以内の傾きであればよい。

【0028】2. 薄膜成長方法

30 YBCO薄膜の成膜方法は、酸化物薄膜の成膜に通常用いられる方法であればどのような方法でも良い。たとえば、後述する実施例のような、レーザーアブレーション法を用いてもよいし、また、スパッタリング法などで成膜しても良い。

【0029】ただし、成膜は、あくまで基板面に対し垂直な方向にYBCOのc軸が配向する条件で行われなければならない。一般的にMgO{100}基板面にc軸配向した薄膜を成膜させるためには基板温度840℃以上が望ましいとされている。しかし、MgO{100}単結晶基板上に成膜する場合、基板温度を高くすると45°回転粒が増大するため、臨界電流密度が劣化する。

【0030】【発明1】において、MgO{110}基板面にc軸配向させるには、650℃以上でc軸配向が得られることが判明した。MgO{100}基板を用いる場合は、840℃以上がc軸配向を得るのに好ましい温度域とされていたが、MgO{110}基板を用いる場合には、それより低くなり、650℃以上が好ましい温度域である。

50 【0031】しかも、本発明方法によれば、c軸配向した結晶粒には1種類の方位しか生じようがないため、基

板温度を650℃を超えてさらに高温にしても結晶粒界の増大は抑制され、良質の薄膜を得ることができる。したがって、〔発明1〕の製造方法においては、基板温度は650℃以上とする。

【0032】一方、基板温度があまり高すぎるとYBCO中の酸素の含有率が低下して目的とするYBCOの組成が得られないので900℃以下とすることが望ましい。より確実にc軸配向が得られ、かつ最適な酸素濃度とするには、基板温度は675～850℃の温度域とすることが望ましい。

【0033】3. YBCO薄膜被覆体

〔発明2〕におけるYBCO薄膜被覆体のうちのYBCO薄膜は、全てである必要はないが、大部分の結晶粒のc軸がMgO基板面に垂直でなければならない。すべての結晶粒がc軸配向することが望ましいのは言うまでもない。c軸配向の度合いが減少するほど、超伝導の電流密度がいちじるしく低下するからである。

【0034】さらにMgO (110) を基板としているので、基板面上には結晶粒界の少ないYBCO薄膜が成膜されており、臨界電流密度など超伝導特性は優れたものとなる。通常、YBCO薄膜は基板上に成膜された後、YBCO薄膜だけ基板から分離されて使用されずに、そのままの状態ではYBCO薄膜被覆体として使用される。

【0035】

【実施例】つぎに、実施例により本発明の効果を説明する。

【0036】本発明例として(110)面を基板面とするMgO単結晶基板にレーザーアブレーション法を用いてYBCO薄膜を成膜した。

表

*

		辺々対応粒に対する45°回転粒の割合(%)							
面方位		(110)				(100)*			
傾角度(°)		0	3	5	10	0	3	5	10
基板温度℃	800*	—	—	—	—	—	—	—	—
	650	0	0	2	3	5	7	12	15
	700	0	1	6	8	10	15	20	24
	750	0	0	8	9	21	30	24	40
	800	1	2	4	12	45	42	51	52

*-7°を付した面方位及び温度は本発明の範囲外であることを示す。

【0044】表3は別の機会に行った成膜温度のc軸配向性に及ぼす影響を示す一覧表である。ここでa軸配向は、前記したように、基板面にYBCOを区切る四角柱が横に寝る向きであり、超伝導特性が劣るものをさす。

*【0037】表1はそのレーザーアブレーション法による成膜条件を示す。

【0038】

【表1】

表 1

成膜法	レーザーアブレーション法
成膜温度	700℃、750℃、800℃
酸素圧	0.4 Torr

10

【0039】成膜の際の基板温度は、700、750、800℃の3条件とし、基板面の(110)からのオフ角度はジャスト、3度オフ、5度オフ、10度オフとした。

【0040】比較例として(100)面を基板面とするMgO単結晶を用い、レーザーアブレーション法により、表1と同じ条件で成膜をおこなった。基板面の(100)面からのオフ角度は、ジャスト、3度オフ、5度オフ、10度オフとした。膜厚は全てについて、0.3μmとなるように時間を調整しておこなった。

【0041】成膜後、特別な熱処理を行うことなく、YBCO薄膜に対してX線回折測定をおこなった。X線回折測定は入射角をスキャンさせ回折強度を求め、辺々対応粒に対する45°回転粒の回折強度の割合{(45°回転粒)/I(辺々対応粒)}×100%により評価した。

【0042】表2は測定結果を示す一覧表である。

【0043】

【表2】

2

本発明は超伝導特性の良好なc軸配向であって、かつ45°回転粒の少ない薄膜を得ることを目的とする。

【0045】

【表3】

表 3

成膜温度 (℃)	$\frac{I(a\text{軸配向})}{I(c\text{軸配向})} \times 100\%$	備 考
500 *	—	7ナノ膜
550 *	100	結晶性低い。
600 *	約40	超伝導特性劣る。
650	約25	超伝導特性少し劣る。
700	約10	超伝導特性良好。
750	0 (a軸粒なし)	超伝導特性良好。
800	0 (a軸粒なし)	粒粗大で緻密性劣る。

マーク * を付した温度は本発明の範囲外であることを示す。

【0046】表2には成膜温度600℃での45°回転粒の割合は記載されていないが、これは600℃ではa軸配向の割合が増えたためc軸配向における45°回転粒の比率の有意な測定ができなかったためである。

【0047】表2および表3によれば、本発明例はc軸配向をとり、かつ45°回転粒の割合は非常に低く、とくに基板温度700～750℃においては45°回転粒の割合がゼロになる場合がある。比較例ではこのような良質の薄膜は得られなかった。このような、単結晶化し

20

* 粒界の少ないYBCO薄膜の製造方法とYBCO薄膜被覆体が高い再現性のもとに得られ、工業システムのなかに良質のYBCO薄膜を製造する方法を組み込むことが可能となる。この結果、エレクトロニクス分野の各種のデバイスにおいて高い臨界電流密度をもつYBCO薄膜の利用が促進される。

【図面の簡単な説明】

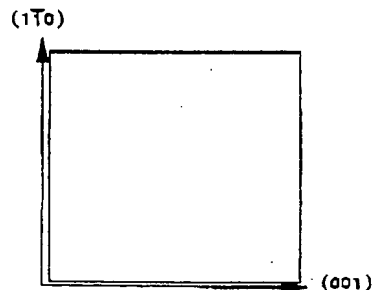
【図1】(a)は、MgO(100)面を紙面に平行にした場合の方向(001)、(010)、(011)を表す。(b)は、MgO(100)面にYBCO薄膜がc軸配向して成長する場合にとりうる2つの方位関係を示す。

【図2】MgO(110)面を紙面に平行にした場合に、基板面上で直交する2方向(1-10)と(001)を示す。

【0048】

【発明の効果】本発明により、臨界電流密度の高い結晶*

【図2】



(6)

特開平10-139595

【図1】

